

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—159791

⑬ Int. Cl.³
C 12 P 19/02
C 07 H 3/02

識別記号

庁内整理番号
7258—4B
7252—4C

⑭ 公開 昭和59年(1984)9月10日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑮ ゼオライト分子篩への選択吸着によるアラビ
ノースの分離

⑯ 特 願 昭58—252306

⑰ 出 願 昭58(1983)12月29日

優先権主張 ⑱ 1982年12月30日 ⑲ 米国(US)
⑳ 454655

㉑ 発 明 者 ジョン・デラノ・シャーマン
米国ニューヨーク州チャツパク
ワ・バリー・ビュー・ロウド91

㉒ 発 明 者 チエン・チユン・チャオ
米国ニューヨーク州ミルウッド
・グレンウッド・ロウド(番地
なし)

㉓ 出 願 人 ユニオン・カーバイド・コーポ
レーション
米国06817コネティカット州ダ
ンバリー・オールド・リτζバ
リー・ロード(番地なし)

㉔ 代 理 人 弁理士 倉内基弘 外1名

明細書の浄書(内容に変更なし)
明 細 書

1 発明の名称 ゼオライト分子篩への選択吸着に
よるアラビノースの分離

2 特許請求の範囲

1 系を液相に維持するのに十分な圧力でアラ
ビノース含有混合物を BaX 結晶性珪酸アルミニウ
ムゼオライトから成る吸着剤組成物と接触させて
アラビノースを選択的に吸着させ、該混合物の非
吸着部分を該ゼオライト吸着剤との接触から解除
し、得られた吸着剤を脱着剤と接触させ、かつ脱
着された吸着質を回収することを特徴とする、ア
ラビノース含有混合物から L-アラビノースを分
離するための選択吸着方法。

2 使用温度が約 4℃ ないし約 150℃ である
ことを特徴とする、特許請求の範囲第 1 項記載の
方法。

3 使用温度が約 20℃ ないし約 110℃ であ
ることを特徴とする、特許請求の範囲第 1 項記載

の方法。

4 脱着剤として水および水とアルコール類ま
たはケトン類との混合物から選ばれたものを使用
することを特徴とする、特許請求の範囲第 1 項記
載の方法。

5 脱着剤として水を使用することを特徴とす
る、特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

6 該混合物として糖の混合物を使用すること
を特徴とする、特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

7 該糖混合物がアラビノースに加えてガラク
トース、スクロース、グルコース、フラクトース、
マンノース、キシロースおよびセロビオースのう
ちの少なくとも一種を含有することを特徴とする、
特許請求の範囲第 6 項記載の方法。

8 該混合物が木材の加水分解により得られる
糖混合物から成ることを特徴とする、特許請求の
範囲第 1 項記載の方法。

9 該混合物がビート・パルプの加水分解生成
物から成ることを特徴とする、特許請求の範囲第
1 項記載の方法。

10. 系を液相に維持するのに十分な圧力でアラビノース含有混合物をBaX結晶性珪酸アルミニウムゼオライトから成る吸着剤組成物と接触させてL-アラビノースを選択的に吸着させ、該混合物の非吸着部分を該ゼオライト吸着剤との接触から解除し、得られた吸着剤を脱着剤と接触させ、かつ脱着された吸着質を回収することを特徴とする、L-アラビノース含有混合物からL-アラビノースを分離するための特許請求の範囲第1項記載の方法。

11. 該混合物がL-アラビノース-D-ガラクトンの加水分解生成物から成ることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は液相分離法およびアラビノース含有混合物からのアラビノースの回収に関する。詳しくいえば、好適な実施態様として、本発明はアラビノース含有糖混合物から或る型のゼオライト分子篩への選択吸着による液相分離に関する。

(1979年)第501-511頁参照)。

L-アラビノースは五炭糖であり、シアン化物またはニトロメタンと反応させて炭素鎖長を6に延長することができ、さらに反応させれば窒素を除去してL-グルコースとL-マンノースの混合物を生成することができる。グルコースとマンノースはともによい甘味料ではなく、L-フラクトースが良い甘味料である。従つて、糖の混合物を分離し、さらにもつと甘い糖に転換する必要がある。L-マンノースはL-グルコースに異性化でき、L-グルコースはL-フラクトースに異性化できる。

自然界では、L-アラビノースはヘミセルロース、L-アラバンおよびL-アラバン-D-ガラクトン(メスキート・ガム、チエリー・ガム、ピーチ・ガム、ライムギおよびコムギのぬか、ビート・パルプおよび針葉樹の木材中に見出される。)として存在する。これらの資源のあるものは上記ヘミセルロースの含量が相当多い。例えば、テンサイのペクチン質の20-30%はアラバンであ

人体の炭水化物化学は「D」型の立体配置を有する糖に集中している。ヒトの酵素はどれも「L」型の立体配置をもつ糖を合成したり消化したりすることはできない。一方、L-糖の非酵素化学的および一般的性質は本質的に対応するD-糖のものと同一でなければならない。この組合わせこそがL-フラクトース、L-グルコースおよびL-スクロースのような慣用の糖のL-型対応物をして理想的なダイエット(非栄養的)甘味料たらしめているものと考えられている。その理由は、これらのL-糖はD-糖と同じ味を呈するとともに安全であるのにヒトの酵素により代謝できないからである。

L-フラクトース、L-グルコースおよびL-スクロースは天然には存在しないが、天然に存在するL-アラビノースをL-グルコースの製造に使用できる。L-グルコースはL-フラクトースへ異性化することができ、このL-フラクトースとL-グルコースを反応させてL-スクロースにすることができる(例えば、GHEMTECH 8月号

る。Lalix 属の木材は25%のL-アラバン-D-ガラクトン含有していることもある。アラバン-ガラクトンは水溶性であり、リグニン除去の前に木材を水で抽出することにより収率よく分離できる。

L-アラビノースはビート・パルプの加水分解により得られる。この加水分解ではL-アラビノース、D-ガラクトースおよびスクロースの混合物が得られる。より強い加水分解条件を使用すると、生成する混合物にはグルコースとフラクトースも含まれている。木材を出発材料として使用すると生成する混合物はマンノースとキシロースを含んでいる。L-糖のダイエット甘味料としての可能性を現実のものとするためには分離の問題を解決しなければならない。まず、L-アラビノースを加水分解物中の他の糖から分離しなければならない。次に、L-グルコースをL-マンノースから分離しなければならない。

L-アラビノース精製の伝統的方法は数工程から成る。まず、酵母を用いた発酵により他の糖を

除去し、次いで陰イオン交換により発酵生成物のうちのあるものを除去し、結晶化によりL-アラビノースを回収する(例えば、V. チベンスキー、チエコスロバキア特許第153378号明細書(1974年)、ケミカル・アブストラクツ(1975年)第82巻17065r、およびR. L. ホイツスラーおよびM. L. ウォルフロム編「メソッド・オブ・カーボハイドレート・ケミストリー」第71-77頁、アカデミック・プレス、1962年参照)。

本発明の目的は糖の混合物からアラビノースを回収する効率のよい方法を提供することである。

本発明は、最も広い態様において、アラビノースを含有する糖混合物または他の溶液からバリウム交換X型ゼオライト分子篩への選択吸着によりアラビノースを液相分離する方法である。この方法は一般に系を液相に維持するのに十分な圧力で溶液を結晶性バリウム交換珪酸アルミニウムX型ゼオライトから成る吸着剤組成物と接触させて、アラビノースを選択的に吸着し、該溶液の非吸着

部分を吸着剤との接触から解除し、得られた吸着剤を脱着剤と接触させて吸着質を脱着し、かつ脱着されたアラビノースを回収することから成る。

本発明は前記の天然由来の資源のようにアラビノースを含有する混合物からアラビノースを回収する安価、効果的かつ簡単な方法を提供する。典型的には、供給溶液はアラビノースを含有する糖の混合物から成る。本発明の特長は特異な吸着選択性をもつBaXゼオライトの使用にある。種々のゼオライトの吸着選択性は骨組構造、シリカ/アルミナのモル比、カチオン型および陽イオン濃度によつて異なる。ゼオライト内部の空隙の寸法は単糖類の寸法と同程度の大きさであるので、ゼオライトの吸着選択性は位体因子により支配されることが非常に多く、従つて、実地上予測できない。

本発明はアラビノースを含有する供給溶液からアラビノースを分離する方法を提供する。本発明の方法は前記供給溶液のどれからもアラビノースを分離するのに使用できると考えられるが、便宜上、以下の説明では単に本発明を一般的にアラビ

ノースを含有する供給溶液からのアラビノースの分離に関して説明する。もつとも前記供給溶液のいずれからのアラビノースの分離においても本発明は有用であることははつきりと理解される。

本発明の方法はL-アラビノースとD-アラビノースのいずれかの型を含有する混合物からL-型とD-型のどちらの糖の分離にも使用できるが、便宜上、以下の説明ではL-アラビノースを含有する混合物からのL-アラビノースの分離に関して説明する。

前記のように、木材またはビート・パルプの水抽出物の精製物はL-アラビノース、D-ガラクトースならびに加水分解条件および出発原料によつて、スクロース、セロビオース、グルコース、フラクトース、マンノースおよび/またはキシロースも含有している。このような生成物をさらに処理してそれらの成分のうちのあるものを転換したり、液を分離および/または精製してもよい。従つて、ここで使用されているように、そのような生成物への言及はいつでもこれらの方法により

直接得られる液状生成物だけでなくそれらの生成物から分離、精製その他の処理によつて得られるいかなる液あるいは先行物も含む。

ゼオライト分子篩(以下「ゼオライト」という。)は三次元骨組構造を有し交換可能な陽イオンを含む結晶性珪酸アルミニウムである。単位セル当りの陽イオン数はシリカ/アルミナのモル比によつて決まり、陽イオンはゼオライトの骨組構造中の孔に分布している。炭水化物の分子はゼオライトの孔に分散して入り陽イオンと相互作用をし、陽イオンに吸着される。陽イオンは巨大な多価陰イオンである珪酸アルミニウム骨組構造に引きつけられている。

ゼオライトの吸着選択性は前記のように多数の要因の一致した作用によつて決まるので、ゼオライトの吸着選択性は高度に予測不可能である。しかしながら、BaXゼオライトが他の糖類よりもL-アラビノースを実質的に強く吸着することが見出された。従つて、BaXゼオライトはグルコース、フラクトース、ガラクトース、マンノース、キシ

ロース、セロビオースおよびスクロースよりもL-アラビノースを選択吸着するので、L-アラビノース回収に利用するのに理想的に適合している。BaXのL-アラビノースに対する吸着力はかなり大きい。10% L-アラビノース供給溶液を用いたカラム隔出テストで、20% 結土結合剤を含むBaXメッシュは65重量%のアラビノースを吸着した。

ゼオライトXとその製造方法は1959年4月14日付でR. M. ミルトンに発行された米国特許第2,882,244号明細書に詳細に記載されている。

典型的には、ゼオライトXはナトリウム型に調製され、ナトリウム陽イオンは公知の技術を使用してバリウムのような異なる陽イオンと部分的もしくは全体的に交換してもよい。本発明の目的のためには、有用なゼオライトXは部分的もしくは全体的にバリウム交換するだけでよい。特に、BaXゼオライトの陽イオンは実質的に全部バリウムであつてもよく、一部分だけがバリウムで残部

がナトリウムやカリウムその他の一価の他の陽イオンであつてもよい。陽イオン交換の程度は所望の分離が達成される限り重要ではない。

データから示唆されるように、本発明に使用できるBaX-ゼオライトの示す特異な吸着選択性の原因は特異的な陽イオン-糖相互作用にある。このようなゼオライトの交換可能なバリウム陽イオンの数は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が増加するにつれて減少することと、一価の Na^+ イオンが二価の Ba^{++} イオンにより置換されるにつれて単位セル当りの陽イオンの総数が減少することが知られている。また、ゼオライトXの結晶構造中にバリウム陽イオンが位置する多くの異なつた部位が存在し、これらの部位のうちのあるものがこれらの結晶構造中のスーパーケージ(supercage)部分の外の部分に位置していることも知られている。糖の分子は結晶構造のスーパーケージ部分のみに入るので、それらはスーパーケージ内または端部に位置する陽イオンとだけ強く相互作用することが考えられる。各結晶構造中のBa陽イオンの数および位置

はそれ故存在する陽イオンの寸法と数およびXゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比によつて決まる。最適の吸着選択性は、特定の糖の分子が位体的考察からスーパーケージ内または端部の二価のバリウム陽イオンの特定の数と相互作用する機会が与えられた場合に得られることも考えられる(この説に拘束されるものではないが)。従つて、最適吸着選択性はXゼオライトの特定のバリウム交換レベルに存在することが考えられ、また特定の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比において存在することかも知れない。

種々のゼオライトのいろいろな糖に対する吸着親和性は「バルステスト」によつて決定される。このテストはカラムに適当なゼオライトを詰め、これをブロックヒーターに置いて一定温度を維持し、糖溶液をカラムから水で溶出して溶質の保持容量を決定することから成る。溶質の保持容量は溶質の溶離体積-「空隙率」として定数される。「空隙率」はカラムを通して非吸着溶質を溶離するのに要する前線の体積である。フラクトースの

水溶性ポリマーであるイヌリンはゼオライトの空隙内に大き過ぎて吸着されないため、これを溶質として選り空隙率を決定した。最初にイヌリンの溶離体積を決定した。それから他の糖の溶離体積を同様の実験条件下で決定した。保持容量を計算し、下記表Iに記載した。保持容量データから分離係数(S. F.):

α アラビノース、 α アラビノース、 α アラビノース
グルコース、フラクトース、マンノース、
 α アラビノース、 α アラビノース、 α アラビノース
スクロース、ガラクトース、キシロース、
および α アラビノース
セロビオース

を以下の模範式に従つてBaXについて計算した。

$$S.F. A/G = \frac{\alpha \text{ L-アラビノース}}{\text{D-ガラクトース}}$$

$$= \frac{\text{L-アラビノース・ピークの保持容量}}{\text{D-ガラクトース・ピークの保持容量}}$$

S.F. A/G 係数が1より大であることは特定の吸着剤がD-ガラクトースよりもL-アラビノース

に対し選択的であることおよび表Ⅱに示す他の分離係数についても同様であることを示している。上記の方法に従って計算した分離係数の値はBaXについて表Ⅱに示されている。表ⅠのNaXおよびBaXゼオライトはそれぞれ約2.5の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比をもつ。

表Ⅰ

糖の修正保持容量 (ml)

カラム寸法：長さ40cm×内径0.77cm

流速：1.0 ml/分

温度：70℃

ゼオライト	イヌリン	L-アラビノース	D-ガラクトース	D-グルコース
粉末	0	16.8	4.0	3.0
粉末	0	2.0	1.0	1.5

D-フラクトース	D-マンノース	D-キシロース	セロビオース	スクロース
5.8	8.2	5.4	0.4	0.2
2.0	1.5	1.0	<0.5	<0.5

有させることもできる。従つて、クロマトグラフ分離方法（例えば米国特許第3,928,195号明細書参照）を使用してL-アラビノースを純粋な形で回収することができる。

この方法に種々の変更を加えることが可能であることは当業者には明らかである。例えば、ゼオライト床をL-アラビノースが脱出し始め分離液中に現われ始める点近くまで装填した後、供給液を純粋なL-アラビノースの水溶液の流れに切替えてゼオライト床に通し、収着剤および床の空隙からの非-L-アラビノース成分を置換することができる。これらの非L-アラビノース成分が床から充分に置換されると床を水で脱着して収着剤および空隙からL-アラビノースを回収することができる。例えば、固定床装入/併流生成物パージ/向流脱着サイクルはL-アラビノースが低濃度で存在しており高純度で回収することが望まれるときは特に魅力的であるかも知れない。

本発明の方法を実施するための好適な方法はクロマトグラフィーのカラムによる分離である。例

表Ⅱ

糖の分離係数

α アラビノース ガラクトース	= 4.2	α アラビノース キシロース	= 3.1
α アラビノース グルコース	= 5.6	α アラビノース セロビオース	= 4.20
α アラビノース フラクトース	= 2.9	α アラビノース スクロース	= 8.40
α アラビノース マンノース	= 2.1		

本発明の方法によりL-アラビノースを分離する際に固体BaXゼオライト吸着剤床は選択的に吸着質を装填され、未吸着またはラファイネート混合物は吸着剤床から除去され、吸着されたL-アラビノースは次いでゼオライト吸着剤から脱着剤により脱着される。吸着剤は所望により、ゼオライトとそれに吸着される吸着質により単一床に含有させることもできるし、慣用の揺動床操作技術を使用する複数床または模擬移動床向流型装置に含

えば、クロマトグラフィー分離方法を使用してもよい。この方法では、供給溶液は「スラッグ」として短時間の間にカラムの頂部に注入され、カラム内を水で希釈され流下する。混合物がカラムを通過するにつれてクロマトグラフィーによる分離により層内の吸着された糖の濃度は増加する。分離の程度は混合物がカラムをさらに流下するにつれて増加し、所望の分離程度が達成されるまで増加する。この時点で流出液をはじめて純粋な生成物を集める容器に分流することができる。次いで、カラムから糖の混合物が抜け出す間は、流出液を「混合生成物用容器」に向けてもよい。次に、吸着された糖の層がカラムの終端から現われると流出液をその生成物用容器に向けることができる。

クロマトグラフィーのバンドがカラムをすつかり通過するや否や、新しいスラッグをカラム入口に導入し、方法サイクル全体を繰り返す。純粋な画分の出現時の間のカラムの終端から存在する混合物は供給溶液に戻し、消滅するまでカラムに再び通す。

このカラムを通過する際のピークの分離の程度はカラムの長さが増すほど増加する。従つて、充分な長さのカラムを設計すれば所望の程度で成分同位を分離することができる。

従つて、このような方法を、未分離混合物を供給溶液に戻す再循環を本質的に含まない態様で操作することも可能である。しかしながら、高い純度が望まれるならば、そのような高度の分離には非常に長いカラムが必要である。さらに、成分がカラムを通過するにつれ、それらの平均濃度は減少する。水で溶離される糖の場合このことは生成物流が増々水で希釈されることを意味する。従つて、(高純度の成分を達成するための)最適方法は(ピークの完全分離に要するよりも)ずっと短かいカラムを使用すること、およびピークの混合物を含む流出液の一部を取出しこれを供給溶液に上述のように再循環することが必要となることは十分あり得ることである。

使用し得るクロマトグラフィー分離方法の別の例は典型的な供給溶液からL-アラビノースを抽

出するための模擬移動床方法である(例えば、米国特許第2,985,589号、同4,293,346号、同第4,319,929号および同第4,182,633号明細書、ならびにA. J. ド・ロセットら著「インダストリアル・アプリケーションズ・オブ・プレバレイチブ・クロマトグラフィ」、パーコレイション・プロセス、セオリー・アンド・アプリケーションズ、NATOアドバンスト・スタディ・インスチテュート、エスビーニヨ・ポルトガル1978年7月17-29日)。

模擬移動床技術の操作において、適当な置換もしくは脱着剤または流体(溶媒)の選択は、そのものが吸着剤床から吸着された吸着質を容易に置換することができること、および供給混合物からの所望の吸着質が前工程からの吸着された脱着剤と置換することができるという要件を考慮に入れて行なう必要がある。

本発明の方法を実施するためのもう一つの方法は第5図の図面により説明される。第5図は模擬移動床系の操作の原理を示す。例示の方法におい

て、多数の固定床は特殊の弁(例えば、米国特許第2,985,589号明細書記載の弁)に接続した導管により相互に接続していてもよい。この弁は液体供給点および生成物取出点を、個々の固定床の円形配列の周りの異なつた位置に順次移動させて吸着剤の向流運動をシミュレートするようにしている。この方法は二成分分離によく適合している。

図面中、第5図は本発明の方法の典型的な実施態様を実施する際に使用する仮想的な移動床向流ダイアグラムを示す。

図面を参照すると、液体流入口および流出口は固定されているものとして表わされているのに対して、吸着剤塊は供給原料と脱着剤の向流に対して移動しているものとして表わされていることがわかるが、この表現は系の機能の説明を容易にすることを主としている。実地では、吸着剤塊は通常固定床内にあり、液体流入口および流出口が同床に対して周期的に移動する。従つて、供給原料は系に経路10を通過して入り、下方に輸送中の

BaXゼオライト吸着剤の粒子を収容した吸着剤床12に到達する。供給原料中の成分は床12を通過中のゼオライト粒子に選択吸着され、ラフィネートは経路14を通過して床12を去る水脱着剤の液流に連行され、その大部分が経路16を通過して抜き出され蒸発装置18に供給され、そこで混合物が分離され、濃縮されたラフィネートは経路20を通過して排出される。水脱着剤は経路22を通過して蒸発装置18を去り経路24に供給される。経路24により吸着剤床26から出た追加の脱着剤と混合され、吸着剤床30の底部に再循環される。吸着された糖を担持するゼオライトは経路44を下降して床30に到り、そこで再循環された脱着剤と向流的に接触し、脱着剤はゼオライトから効果的に糖を脱着する。その後吸着剤が床30を通過して経路32に入り、これを通過して吸着剤床26の頂部に再循環される。脱着剤と脱着された糖は経路34を通過して床30を去る。この液状混合物の一部は経路36を通過して分岐し蒸発装置38を通り、残部は吸着剤床12を通過して上昇

し、さらに前記の処理を受ける。蒸発装置38では脱着剤と糖が分画され、糖生成物は経路40を通つて回収され、脱着剤は処分されるか、または経路42を通つて経路24に入り前記のように再循環される。脱着剤/ラフィネート混合物の分岐しない部分は床12から経路14を通つて床26に入り、同床を再循環経路32から下降する脱着剤を装荷したゼオライト吸着剤に対して向流的に上昇する。脱着剤は床26から比較的に純粋な形で再循環経路24から床30へ前記のように通過する。

上記の方法のいずれにおいても、使用する脱着剤は供給原料の成分との混合物から容易に分離可能でなければならない。従つて、これらの成分から容易に分画されるか揮発することができる性質をもつ脱着剤を使用すべきである。例えば、有用な脱着剤としては水、水とアルコール、ケトン等の混合物が挙げられる。アルコール、ケトン等の単独使用も可能であろう。最も好ましい脱着剤は水である。

ることがある。さらに、温度が高過ぎると液相を維持するために高圧が必要となる。同様に、温度が低下するにつれて糖の溶解度も低下し、物質移動速度も低下し、かつ溶液の粘度が高くなり過ぎる。従つて、約4℃ないし約150℃、好ましくは約20℃ないし約110℃の温度で操作するのが好ましい。圧力条件は系が液相に保たれるように維持しなければならない。高温を使用すると不必要に高圧装置を必要とし、方法実施のコストを増大させる。

本発明の方法で使用する流体のpHは重要ではなく、いくつかの因子によつて決まる。例えば、ゼオライトと糖の双方とも中性pH付近でより安定であり、pHが両極端になるとゼオライトと糖のいずれか一方または双方が分解し易くなることが考えられるのでそのような極端なpHは避けなければならない。一般に、本発明で使用する流体のpHは約4ないし約10、好ましくは約5ないし約9程度である。

少量の可溶性バリウム塩を吸着剤床への供給溶

活性化されたBaXゼオライト結晶を凝集塊以外の形で使用することも可能であるが、一般にそして特に固定吸着床が使用されるときは、結晶を大きな粒子に凝集させて系内の圧力低下を減少させるのがより好都合である。特定の凝集剤および凝集方法は重要な因子ではないが、接着剤が吸着質および脱着剤に対して可及的に不活性であることが重要である。ゼオライトと結合剤の比率は無水重量で結合剤1部当りゼオライト4ないし20部の範囲が有利である。あるいは、凝集塊はゼオライト前駆体を予備成形により形成し、このプリフォームを公知の技術によりゼオライトに転換してもよい。

本発明の方法の吸着工程を実施すべき温度は重要ではなく多数の因子によつて決まる。例えば、バクテリアの成長が最低となる温度で操作するのが望ましいと考えられる。一般に、高温を使用するほど吸着速度は高くなると考えられるけれどもゼオライトはより不安定となる。しかしながら、糖は高温では分解することがあり選択性も低下す

液中に添加して同床中のBaXゼオライトからバリウム陽イオンがストリップまたは除去されるのを打ち消すようにするのが望ましい。例えば、少量の塩化バリウム等を供給溶液または吸着剤に添加して充分な濃度のバリウム陽イオンを系に与えてゼオライトからのバリウム陽イオンのストリップを打ち消し、ゼオライトを所望の陽イオン交換型に維持するようにすることができる。これは系の可溶性バリウム濃度を再循環により増加させることによつても、あるいは必要なときに系に追加の可溶性バリウム塩を添加することによつても達成できる。

以下の実施例は本発明の方法およびL-アラビノースを分離しない方法を説明するために提供される。しかしながら、本発明は実施例中の実施態様に限定されるものではない。実施例はすべて実際の実験に基いている。

以下の実施例中に使用されているように下記の略語と符号は次の意味をもつ。

NaX ナトリウム交換ゼオライトX

BaY バリウム交換ゼオライトY
BaX バリウム交換ゼオライトX
ml/分 1分当りミリリットル数

実施例 1

長さ160cm内径0.77cmのステンレス鋼製カラムに20%粘土で30×50メッシュに接着したBaXゼオライトを装荷した。カラムを水で満し、70℃の温度に維持した。水をポンプでカラムに圧入し0.2ml/分の流速を維持した。5分間、供給溶液をL-アラビノース2重量%、ガラクトース2重量%、グルコース2重量%、マンノース2重量%およびキシロース2重量%を含有する混合物に切替え、次いで切替えて水に戻す。カラムからの流出液を示差屈折計により監視した。図面中、第1図は流出液の分離曲線を示す。L-アラビノースを除くすべての糖が一つのピークとなつて現われた。L-アラビノースはそれ自体で一つのピークとして分離した。

実施例 2

ゼオライトとして粘土接着50×50NaXメッシュを使用した以外は実施例1と同じカラムと実

験条件を使用した。第2図は流出液の分離曲線を示す。L-アラビノースも含めてすべての糖が単一の比較的狭いピークとして分離した。供給溶液中の糖は検知器中の適当な調整装置により個別に検出されたが、有意な分離は観察されなかつた。

実施例 3

カラム中のゼオライトが粘土接着BaYゼオライトであり、供給溶液がL-アラビノース2重量%およびD-ガラクトース2重量%を含有する混合物であり、かつ流速が1ml/分である以外は実施例1と同じカラムと実験条件を使用した。第3図は流出液の分離曲線を示す。L-アラビノースとD-ガラクトースの分離は有意ではなかつた。

実施例 4

供給溶液を実施例1に特定された5つの糖のそれぞれを各6重量%含有する混合物に変えた以外は実施例1と同じカラムと実験条件を使用した。供給溶液はBaX床と平衡に達するまで連続的にカラムに通した。次いで床を水で脱着した。流出液から計約11グラムの純粋なL-アラビノースが

回収された。脱着曲線は第4図に示す。

これらのタイプのクロマトグラフィーによる分離においては、観察される分離の程度の改善はより長いカラムを使用した場合、より少量の収着質が注入された場合、より小さいゼオライト粒子を使用した場合等に予期できることは当業者にはもちろん周知である。しかしながら、上記の結果は、公知のいかなる型のクロマトグラフィ分離技術を使用してこれらの分離を実施する技術的可能性を当業者に証明するのに十分である。さらに、種々の固定床装荷/再生型の循環式吸着方法も上記の分離を実施するのに使用できる。

下記表IIIに前記実施例において使用した種々のゼオライトの組成を要約した。

表 III

ゼオライトの陽イオン交換量(当量%*)

ゼオライト	Na ⁺	Ba ⁺⁺
NaX	約100	—
BaX	1	99
BaY	50	70

$$* \left(\left[R_{2/n}^{n+} O \right] / \left[Na_2O + BaO \right] \right) \text{モル比} \\ \times 100。$$

4. 図面の簡単な説明

第1図は、吸着剤が粘土接着BaXゼオライトの場合のL-アラビノース2重量%、ガラクトース2重量%、グルコース2重量%、マンノース2重量%およびキシロース2重量%の混合物の分離曲線を示す。

第2図および第3図は、それぞれ吸着剤が粘土接着NaXゼオライトおよび粘土接着BaYゼオライトの場合の第1図と同じ混合物の分離曲線を示す。

第4図は、吸着剤が粘土接着BaXゼオライトの場合の第1図と同じ糖を各6%の量で含有する混合物の脱着曲線を示す。

第5図は本発明の方法を使用できる一つの方法を示す。

代理人の氏名

倉 内 基 弘

同

倉 嶋

咲

図面の添字(内容に変更なし)

FIG. 1

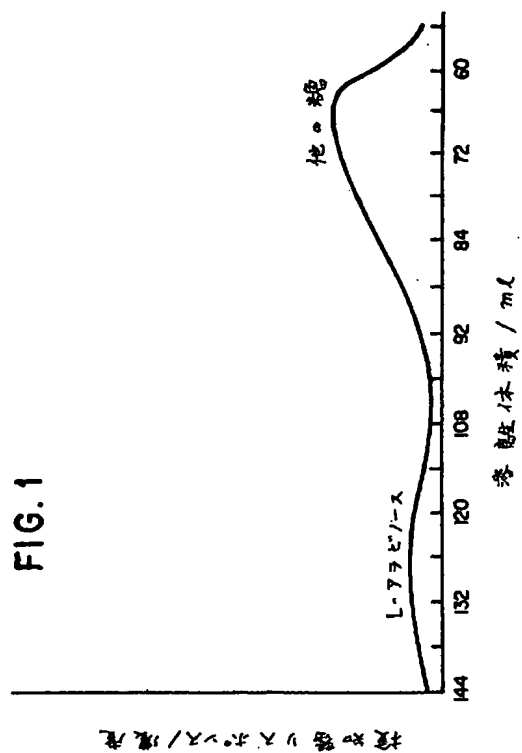


FIG. 2

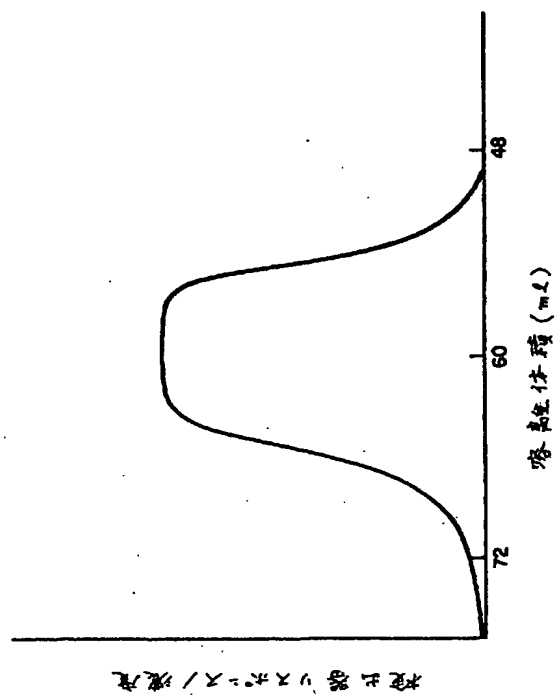
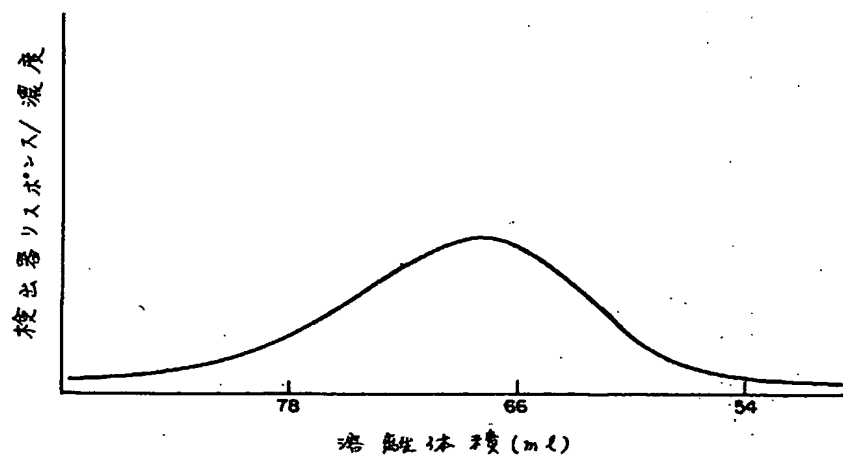


FIG. 3



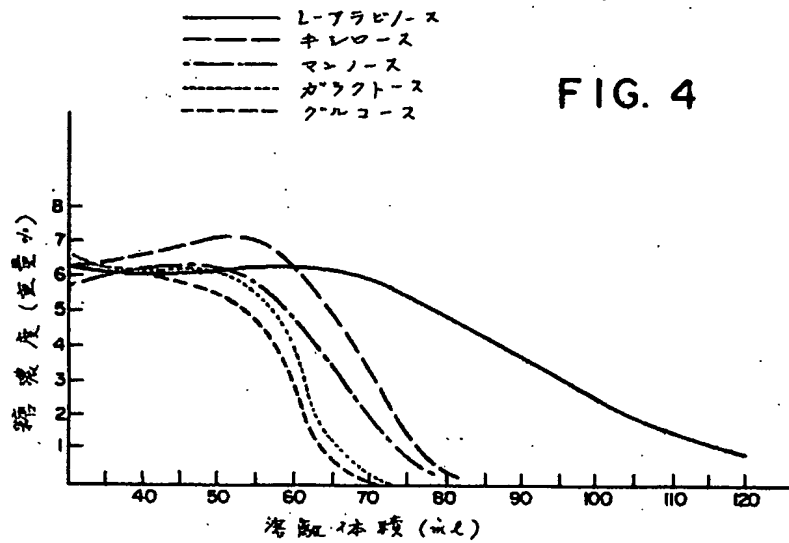


FIG. 4

手続補正書(方式)

昭和59年4月2日

特許庁長官 若杉和夫 殿

事件の表示 昭和58年特願第252306号

発明の名称 ゼオライト分子篩への選択吸着によるアラビノースの分離

補正をする者

事件との関係

特許出願人

名称 ユニオン・カーバイド・コーポレーション

代理人

〒103

住所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号 油脂工業会館

電話 273-6436番

氏名 (6781) 井理士 倉内 基 弘

同

住所 同上

氏名 (7563) 井理士 倉内 基 弘

補正命令通知の日付 昭和59年3月27日

補正により増加する発明の数

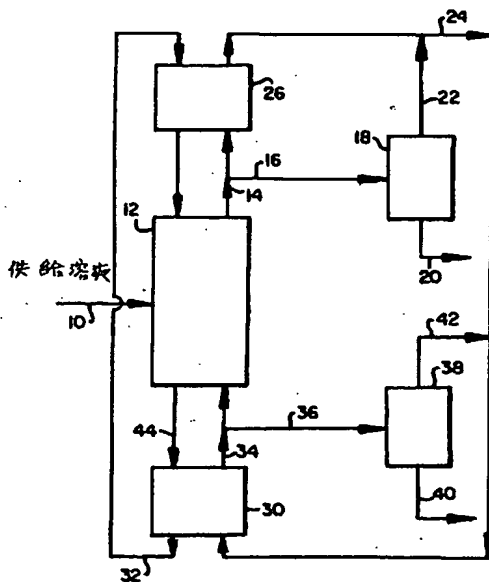


FIG. 5